

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 58-162605

(43)Date of publication of application : 27.09.1983

---

(51)Int.Cl.

C08C 19/44  
C08F 8/00  
C08F236/10  
// C08F 4/48

---

(21)Application number : 57-045672

(71)Applicant : JAPAN SYNTHETIC RUBBER CO LTD  
BRIDGESTONE CORP

(22)Date of filing : 24.03.1982

(72)Inventor : OOSHIMA NOBORU  
SHIMIZU ISAMU  
YOSHIMURA YOSHITO  
SATO TAKEFUMI  
FUJIMAKI TATSUO  
TOMITA SEISUKE

---

(54) STYRENE-BUTADIENE COPOLYMER HAVING WIDE DISTRIBUTION OF MOLECULAR WEIGHT

(57)Abstract:

PURPOSE: The titled copolymer prepared by coupling active styrene-butadiene anions obtained by a special reaction with a tin halide compound, having improved processability, tensile characteristics and impact resilience, etc., and suitable for tire tread rubber.

CONSTITUTION: Active styrene-butadiene copolymeric anions obtained by polymerizing butadiene with styrene in the presence of an ether, e.g. tetrahydrofuran (THF), or tertiary amine and an organolithium compound, e.g. n-butyl lithium, are coupled with a tin halide compound to give the aimed copolymer having 2W 5(Mw/Mn) molecular weight distribution,  $\geq 30\%$ , preferably 40W90%, vinyl bond content in the butadiene part, 5W40wt% combined styrene content and  $\geq 30\text{wt\%}$  branched polymeric content linked through tin-butadienyl bonds.

---

LEGAL STATUS

⑨ 日本国特許庁 (JP) ⑩ 特許出願公開  
 ⑪ 公開特許公報 (A) 昭58-162605

⑫ Int. Cl.<sup>3</sup> 識別記号 庁内整理番号  
 C 08 C 19/44 6946-4 J  
 C 08 F 8/00 6946-4 J  
 236/10 6681-4 J  
 // C 08 F 4/48 7445-4 J

⑬ 公開 昭和58年(1983)9月27日  
 発明の数 1  
 審査請求 未請求

(全 6 頁)

⑭ 分子量分布の広いステレン-ブタジエン共重合体

⑮ 特願 昭57-45672  
 ⑯ 出願 昭57(1982)3月24日  
 ⑰ 発明者 大嶋昇 東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内  
 ⑰ 発明者 清水勇 東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内  
 ⑰ 発明者 吉村嘉人

東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内

⑰ 発明者 佐藤武文 東京都中央区築地2丁目11番24号日本合成ゴム株式会社内  
 ⑰ 発明者 藤谷達雄 東村山市恩田町2-29-1  
 ⑯ 出願人 日本合成ゴム株式会社 東京都中央区築地2丁目11番24号  
 ⑰ 代理人 弁理士 山下義平 最終頁に続く

明　　細　　書

1. 発明の名称

分子量分布の広いステレン-ブタジエン共重合体

2. 特許請求の範囲

(1) 脱水素溶媒中、エーテル又は第3級アミンの存在下で有機リチウム化合物開始剤を用いて得られる活性なステレン-ブタジエン共重合体アニオンとハロゲン化ズメ化合物とのカップリング反応によつて得られる分枝状ステレン-ブタジエン共重合体において、

- (1) 該共重合体の分子量分布  $M_w/M_n$  が 2~5 であり、
- (2) 該共重合体のブタジエン部分のビニル結合含量が 30% 以上であり、
- (3) 該共重合体の結合ステレン含有量が 5~40 重量% であり、
- (4) スズーブタジエニル結合で結合された分枝状重合体の割合が少なくとも 30 重量% であること

も特徴とする分子量分布の広い分枝状ステレン-ブタジエン共重合体。

3. 発明の詳細な説明

本発明は分子量分布の広い分枝状ステレン-ブタジエン共重合体に関するものである。

従来、有機リチウム化合物を用いて構造重合されたステレン-ブタジエン共重合体はコールドフロー性として知られる軟質性、パンペリー混合液でのカーメンプラック等の充填剤との混食性、オープンホールでの着色性、押出機での押出速度、風等の押出加工性等で代表される種々の加工性が劣るため、種々の方法が提案されてきた。その一つはステレン-ブタジエン共重合体の分子量分布の拡大による方法 (特公昭 45-3424、特公昭 49-16475、特開昭 51-41781) であり又他の一つはカップリング剤の使用による分枝重合体による方法 (特公昭 49-16957、特開昭 52-9053、特開昭 56-4613) である。しかしこれらの重合体は確かにある程度加工性の点では改良の効果が見られるが、加熱物の性質では特に反応性の点で不

であることを見い出した。

近年、自動車の低燃費化と走行安全性の要求からタイヤトレッドゴムとして反撲弾性とウエットスキッド抵抗の大きいゴム材料が望まれるようになつたため加工性、引張特性、反撲弾性、ウエットスキッド抵抗の優れたゴム材料の開発が望まれるようになつた。

これに対して高ビニル含量のポリブタジエン、ステレンブタジエン共重合体が提案された(特開昭55-12153、特開昭55-104343、特開昭56-149445)が、引張特性、反撲弾性の点では今だ不十分であるため他のゴムとのブレンドで使用されている。

本発明者は低燃費した結果、分散部分の結合が特定の金属-炭素結合団、スズーブタジエニル結合から成る分散状ステレンブタジエン共重合体を含み、かつ分子量分布が広く、ビニル含量の高いステレンブタジエン共重合体が良好な加工性、引張特性、反撲弾性、ウエットスキッド抵抗特性を有し、タイヤトレッド用ゴム材料として好

- 3 -

- 4 -

ーブタジエニル結合、その他炭素-炭素結合などの結合の分散状ステレンブタジエン共重合体の場合、本発明のスズーブタジエニル結合の分散状ステレンブタジエン共重合体に比べて混練物の配合ムーニー粘度が高く(從つて加工性が劣る)、加硫物の反撲弾性がよくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体の分子量分布  $M_w/M_n$  は 2 以上 5 以下で  $M_w/M_n$  が 2 未満ではカーボン混練り物のロール及びカレンダ巻き付き性等の加工性が悪く、一方  $M_w/M_n$  が 5 を越すと数平均分子量 10000 以下の低分子量成分が多くなるため反撲弾性が劣る。

本発明の共重合体の結合ステレンは 5 ~ 40 重量%で 5 重量%未満ではウエットスキッド特性及び引張特性の点で劣り、40 重量%以上では反撲弾性の点で劣る。

又、結合ステレンは共重合体中に実質的にランダムに分布していることが必须であり、J. M. Kolthoff らの酸化分解法 [ J. Polymer Sci. Vol. 1 P429 (1946) ] によつて測定されるプロトク

ポリステレン含量は結合ステレン中、20 重量%以下である。結合ステレン中、プロトクポリステレン含量が 20 重量%をとると反撲弾性の点で好ましくない。

本発明の共重合体のビニル含量は 30%以上好ましくは 40%以上 90%以下で 30%未満ではウエットスキッド抵抗特性の点で好ましくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体のムーニー粘度は 30 ~ 120 である。ムーニー粘度が 30 未満では反撲弾性の点で好ましくなく 120 をこえると加工性の点で好ましくない。

本発明のステレンブタジエン共重合体は以下の種々の方法で製造される。一つの方法は直列に連続された 2 以上の重合塔に連続的に单量体、溶媒、ビニル含量調節剤、及び開始剤を導入し連続重合を行ない、最終の重合塔の入口で少量の 1,3-ブタジエンを添加した後、ハロゲン化スズ化合物を添加してカップリング反応を行なつて分子量分布の広い分散状重合体を含む重合体を得る方法である。少量の 1,3-ブタジエンと共に有機リチウム開

- 5 -

- 6 -

始期のし11グラム原子当量当り1~1.5モル量である。他の方法は单量、複数、ビニル含量調節剤及び開始剤を導入しパクチ重合を行なつた後少量の1,3-ブタジエンを添加後ハロゲン化スズ化合物を添加して得られる分子量の異なる分岐状ステレンブタジエン共重合体を多元的にブレンドする方法である。さらに他の方法は1,2-ブタジエン、ジヒドロナフタレン、ジフェニルメタン、トルエン、水素などの連鎖移動剤の存在下でパクチ重合又は連続重合を行なつた後少量の1,3-ブタジエンを添加し、ハロゲン化スズ化合物でカップリング反応を行なつて分子量分布の広い分岐状重合体を含む重合体を得る方法である。

前記の方法において好ましいビニル含量調節剤としてジエチルエーテル、テトラヒドロフラン、ジメトキシエタン、エチレンタリコールジエチルエーテル、エチレングリコールジブチルエーテル、ジエチレンタリコールジメチルエーテル、NNNN'-二トラメチルエチレンジアミン、N-メチルモルホリン、ピリジン、ジビペリジノエタンを

- 7 -

などのエーテル又は第3級アミンが使用される。溶媒としてヘキサン、ヘプタン、シクロヘキサン、ベンゼンなどの脱水素溶媒が使用される。

開始剤としてヨーブチルリチウム、sec-ブチルリチウム、1-ブチルリチウム、1,4-ジリチオブタン、1,5-ジリチオベンタンなどの有機リチウム化合物が使用される。重合は-20~150℃好ましくは0~120℃の範囲の等温下又は上昇温度下で実施される。

カップリング反応は0~120℃の範囲の温度で開始剤である有機リチウム化合物のリチウム原子1グラム当量あたりハロゲン化スズ化合物0.1~2.0倍量の範囲で行なわれる。

カップリング剤としてテトラクロロスズ、トリクロロメチルスズ、テトラブロムスズ、スタブロメチルスズ、ビス(トリクロロスチニル)エタンなどのハロゲン化スズ化合物が使用される。

本発明のステレンブタジエン共重合体は加工性、引張特性、反発弹性、ウェットスキッド抵抗特性の優れたゴムである。本発明の共重合体は上記の

- 8 -

特徴を生かし、半導又は天然ゴムないし他の合成ゴムとブレンドし、公知の種々の配合及び加硫を行なつてタイヤトレッドをはじめカーカス等タイヤ用、ベルト、防振ゴム、自動車部材、工業用品等の用途に使用することができる。

以下に実施例によつて本発明を説明するがこれら実施例によつて限定されるものではない。

実施例にて結合ステレンは6.99cm<sup>-1</sup>のフェニル基による吸引を検量線から求める赤外法により測定された。

ポリブタジエン部分のミクロ構造は赤外法(モレノ法)により求めた。スズ-ブタジエニル結合を有する分岐状共重合体の割合はカップリング後の共重合体のグルバーミエーシヨンクロマトグラフ(GPC)とカップリング前の共重合体のGPCを測定し、カップリング後の共重合体のGPCを波形解析して次の式から求めた。

分岐共重合体の割合

$$= \frac{\text{カップリング後の共重合体ビーグ面積} - \text{カップリング前の重合体ビーグ面積}}{\text{カップリング後の共重合体ビーグ面積}} \times 100$$

- 9 -

反発弹性はタイヤの張がり車輌抵抗の指標となるよう70℃で測定した。測定機器はダンロップトリプシスターを用いた。

引張特性はJIS K6301によつて測定した。

ウェットスキッド抵抗は英國スタンレー社製スキッドテスターを用い濡れた屋内のアスファルト路面(25℃)で測定した。比較例1を100とした指値表示で示す。

耐摩耗性はビコ摩耗試験機で測定し、比較例1を100とした指値表示で示す。

実施例1~5、比較例1~7の評価結果を第5表に示す。

$M_n$  及び  $M_w$  はグルバーミエーシヨンクロマトグラフ(GPC)より求めた。

実施例1

搅拌機とジャケットを有する5Lの重合反応器で1,2-ブタジエン2.0gpmを含む1,3-ブタジエン370g、ステレン125g、シクロヘキサン2250g、トラヒドロフラン6.75gを仕込み30℃に調節した後、ヨーブチルリチウムを第

- 1 -

1表に示す量を添加し断熱下の重合を行なつた。重合温度の上昇がなくかつたらただちに1,3-ブタジエン5タを添加し5分後にテトラクロロスメタリーブチルリチウムに対して1/8モル量添加しカップリング反応を20分間行なつた。重合体溶液に重合体100g当り0.5gの2,6-ジターシヤリーブチル-2-タレゾールを添加した。

第1表

Run番号	n-BuLi	生成重合体のムーニー粘度		ブレンド割合
		(ML <sub>1+1</sub> ) <sup>100°C</sup>	(g)	
1	0.975	12	20	
2	0.935	26	25	
3	0.880	40	10	
4	0.820	50	20	
5	0.800	60	5	
6	0.275	132	20	

Run 1～6の重合体を第1表に示す割合で溶媒ブレンドした後、ステームストリッピングで溶媒を除去し、110°C熱ドライヤーで乾燥し、実施例1を実施した。

- 11 -

2.0 ppmを含む1,3-ブタジエンを用い、ヨーブチルリチウムモノマー100gに対して0.068gを用いる以外実施例3と同様に行なつた。

実施例4

実施例3にて1,3-ブタジエン29.6g/min、スチレン5.4g/min、テトラヒドロフラン1.75g/minを用いる以外実施例3と同様に行なつた。

実施例5

実施例4にてテトラヒドロフラン8.75g/minを用いる以外、実施例4と同様に行なつた。

比較例2

実施例2にて1,2-ブタジエン500ppmを含む1,3-ブタジエンの代りに1,2-ブタジエン1000ppmを含む1,3-ブタジエンを用い、ヨーブチルリチウムモノマー100gに対して0.060gを用いる以外実施例2と同様に行なつた。

比較例3

実施例3にてヨーブチルリチウムモノマー100gに対して0.064gを用い、ヨーブチルリチウムモノマーに対して1/20モルのテトラクロロスメタリル結合で結合された分散状重合体を得た。

## の重合を得た。

## 比較例1

実施例1 Run番号4の重合体を用いた。

## 実施例2

重合機とジャケットを有する容量10Lの重合反応器を3基並列に連結し70°Cで保ちその第1基目の反応器に1,2-ブタジエン500ppmを含む1,3-ブタジエン24.0g/min、スチレン9.0g/min、シクロヘキサン17.5g/min、テトラヒドロフラン0.55g/min及びモノマー100gに対して0.064gのヨーブチルリチウムを連結的に定量ポンプでフィードして重合を実施した。定常状態に至つた後、第2基目の反応器に第1基口にかけて1,3-ブタジエン1.0g/minをフィードしさらにヨーブチルリチウムに対して1/8モルのテトラクロロスメタリル結合で結合した。

## 実施例3

実施例3にて1,2-ブタジエン500ppmを含む1,3-ブタジエンの代りに1,2-ブタジエン

- 12 -

用いる以外実施例3と同様に行なつた。

## 比較例4

実施例1と同じ重合反応器に1,3-ブタジエン37.5g、スチレン12.5g、シクロヘキサン225.0g、テトラヒドロフラン6.75gを仕込み3.0°Cで調整した後、ヨーブチルリチウムを第2表に示す量で添加し断熱下の重合を行なつた。重合温度の上昇がなくかつたらただちにテトラクロロスメタリル結合で結合された分散状重合体を得た。

第2表

Run番号	n-BuLi	生成重合体のムーニー粘度		ブレンド割合
		(ML <sub>1+1</sub> ) <sup>100°C</sup>	(g)	
1	0.380	10	20	
2	0.332	31	30	
3	0.320	52	25	
4	0.295	90	10	
5	0.275	135	15	

- 14 -

Run 1 ~ 5 の混合物を第 2 表に示す割合で組合せし、110°C熱ロールで乾燥し比較例 4 の混合物を得た。

#### 比較例 5

実施例 3 にてロープカルリチウムに対して 1/8 モルのテトラクロロケイ素を用いる以外実施例 3 と同様に行なつた。

#### 比較例 6

実施例 1 にてナトラヒドロフランを 0.68 を用いる以外実施例 1 と同様に行なつた。

第 3 表

Run 6 n-BuLi 生成混合物のムーニー粘度 ブレンド割合 例 (ML <sub>100°C</sub> )		
1	2	3
0.375	13	20
0.335	29	33
0.330	45	20
0.320	51	5
0.300	90	2
0.275	137	20

- 15 -

#### 特開昭58-162605 (5)

Run 1 ~ 6 の混合物を第 2 表に示す割合でブレンドして比較例 6 の混合物を得た。

#### 比較例 7

実施例 3 にて 1,3-ブタジエンを 3.5 g/min でフィードし、ステレンはフィードせず、さらにモノマー 100 g に対して 0.066 g のロープカルリチウムをフィードする以外実施例 3 と同様に行なつた。

第 4 表

重量 比	
ポリマー	100
HAPカーボン	50
亜鉛 硫	3
ステアリン酸	1
加硫促進剤NS*	1
イオウ	1.75

\* N-tert-ブターリ-2-ベンゾテアツル  
スルフエニアミド

- 16 -

第 5 表

	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	実施例 6	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	比較例 7
共通物の性質													
ムーニー粘度 (ML <sub>100°C</sub> )	53	51	49	49	50		50	50	52	53	52	53	50
配合ステレン (wt %)	25	25	25	15	15		25	25	25	25	25	25	0
ミクロ構造 (%)													
シス	21	21	20	12	6		21	21	21	21	21	26	21
ジル	45	45	44	65	80		45	45	45	45	45	20	45
トランス	34	34	36	29	14		34	34	34	34	34	54	34
分散共存物の割合 (%)	50	48	50	70	55		50	48	47	58 <sup>(3)</sup>	55 <sup>(4)</sup>	50	49
M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub>	2.3	4.0	3.0	3.2	3.3		1.7	5.5	2.5	2.4	3.0	2.3	2.3
配合物の性質													
配合ムーニー粘度 (ML <sub>100°C</sub> ) <sup>(1)</sup>	87	64	65	62	63		75	62	70	76	69	70	60
ロール加工性 <sup>(2)</sup>	良	優	優	優	優		劣る	優	良	良	優	優	優
加硫物の性質 <sup>(3)</sup>													
硬さ (JIS A)	70	69	69	69	69		70	69	69	70	68	70	68
200%伸び (kg/cm)	160	163	160	165	170		162	140	165	159	160	163	145
引張強さ (kg/cm)	270	230	300	270	260		250	260	260	240	270	240	220
伸び (%)	480	480	490	450	460		450	490	440	450	480	430	445
反応性 (%)	68	67	68	70	69		68	60	63	65	63	68	70
耐摩耗性 (指数)	105	105	105	105	100		100	110	100	100	100	95	94
カエトスカド抵抗 (指数)	100	100	100	105	120		100	100	100	100	100	90	85

(1) タイプ熱入丸ロールを使用し、カーボン配合物の耐候性、操作性を評価した。

(2) 第 4 表に示す配合に従つてプランパンダー及びロールを用いて混練り、配合した後 145°C 3 分加熱を行なつた。

(3) スズーステリル結合

(4) クイオーブタジエヌル結合

第1頁の続き

⑥発明者 富田誠介  
所沢市久米151-15松が丘1-3  
- 7

⑦出願人 ブリヂストンタイヤ株式会社  
東京都中央区京橋1丁目10番1  
号